

# Best Available Copy

129974

Chemical Abstracts Vol. 86, 1977

Page 572

Appl. 75/72,945; 16 Jun 1975; 7 pp. During the formation of colored films on Al and its alloys by anodizing in aq.  $H_2SO_4$ , then coloring by impressing a pulsed voltage in an aq. bath contg. a metal salt(s) and  $H_2SO_4$ , the amt. of Al dissolved in the bath is regulated to regulate the color tone of the anodized film. Thus, Al63Si was degreased and rinsed then anodized in a  $H_2SO_4$  bath (150 g/L) by using a d.c. c.d. of 1 A/dm<sup>2</sup>, a bath temp. of 20°, and an electrolysis time of 20 min. The Al sheet was then electrolyzed for 10 min. at 20° in a 1 L aq. bath contg.  $H_2SO_4$  150 g,  $Ag_2SO_4$  50 mg by using a pulsed voltage (av. voltage 20 V, peak c.d. 2.8 A/dm<sup>2</sup>, av. c.d. 0.8 A/dm<sup>2</sup>, polarity reversal time 0.89 s, no. of pulses 22, period/pulse width 2). In the absence of dissolved Al, a yellowish anodized film was obtained, at 5 g Al/L a skin colored film was obtained, at 20 g Al/L the color became bright, and finally a thin skin-colored film was obtained.

Appl. 75/72,945; 16 Jun 1975; 7 pp. During the formation of a mixt. of  $NH_4$  salt (other than  $NH_4Cl$ ) 3.0-30 g (as  $NH_4$ )/L and chloride (other than  $NH_4Cl$ ) 3-20 g (as Cl)/L may be used instead of  $NH_4Cl$ . The addn. of  $NH_4Cl$  improves the uniformity of the color, and also prevents the peeling of the anodic coating during a.c. electrolytic coloring. Thus, an anodized Al piece was a.c. electrolytically colored in an aq. soln. contg.  $NiSO_4$  50,  $H_3BO_3$  30, and  $NH_4Cl$  25 g/L at 0.9 A/dm<sup>2</sup>, 12-16 V, and at 20 ± 1° for 2 min. A black coating with no peeling was obtained.

Appl. 75/72,945; 16 Jun 1975; 7 pp. Porous aluminum electrodes for electrolytic capacitors. Yamazaki, Tadashi; Hirata, Kentaro (Fujitsu Ltd.) capacitors. Kokai 77 07 834 (C1 C25F3/00), 21 Jan 1977, Appl. 75/84 225; 09 Jul 1975; 4 pp. Al sheets are anodically etched in an aq. soln. contg. Cl- 0.02-0.2 and citric acid 0.05-1.5 mol/L at 70-100° by using pulsating current ratio [defined as (max. current-min. current)/(av. current)] of 1.5-3.0 to give a porous Al electrode for electrolytic capacitors. The bath does not contain Cr ions, and hence the treatment of spent soln. is very simple, and yet the method give porous Al with very large specific surface area (i.e. comparable to that obtained with solns. contg. chromic acid or its salt). Thus, a 2 × 3 × 10 mm<sup>3</sup> Al plate contg. chromic acid or its salt. The method was anodically etched 10 min in an aq. soln. contg. HCl 0.1, citric acid 0.3, and  $HNO_3$  0.1-mol/L at 90° and at 0.3 A/cm<sup>2</sup> by using a pulsating current with pulsation ratio 1.8 (current obtained by full-wave rectification of single phase a.c.) and 50 V. The sp. surface area was ~70 times that of the unetched plate.

Appl. 75/72,945; 16 Jun 1975; 7 pp. Solution for the electrochemical machining of titanium and its alloys. Gorodskii, A. V.; Nazarenko, N. D.; Palatsev, V. M.; Lisogor, A. I.; Belyaev, V. N.; Vdovenko, I. D.;

④ Int.CI<sup>2</sup>  
C 25 D 11/18  
B 05 D 3/00  
B 05 D 7/14

⑤ 日本分類  
12 A 49  
24(7)A 12  
24(7)B 4

⑥ 日本国特許庁

⑦ 特許出願公告

昭51-42057

# 特許公報

⑧ 公告 昭和51年(1976)11月13日

庁内整理番号 6567-42

発明の数 1

(全 3 頁)

1

## ⑨ アルミニウムの封孔処理法

⑩ 特 願 昭49-59612  
⑪ 出 願 昭44(1969)4月21日  
⑫ 特 願 昭44-30915の分割  
⑬ 発 明 者 出願人に同じ  
⑭ 出 願 人 太田義行  
松戸市松戸新田17の109

## 発明の詳細な説明

本発明は電解酸化したアルミニウムを水溶性2価以上の金属の有機酸塩水溶液中で陰極直流電解又は交流電解することを特徴とするアルミニウムの封孔処理法に関するものである。

電解酸化したアルミニウムには微孔を有する酸化皮膜が形成されており、この微孔には硫酸が吸着されていて、水洗、湯洗しても除去することができない。この硫酸が原因となり腐食しやすいため、酢酸、硫酸等の重金属塩水中で加熱処理して封孔し耐食性を向上させる方法は知られている。

この方法は確かに耐食性は多少向上するが、微孔内の硫酸は封孔を妨害するため、微孔の入口付近が封孔されているに過ぎず、使用中硫酸がにじみでて腐食を促進し、より良い封孔法が望まれている。

本発明はこの欠点を解決したものである。

2価以上の金属としては、亜鉛、カドミウム、カルシウム、コバルト、銅、ニッケル、バリウム、マグネシウム等が普通であり、有機酸としてはギ酸、酢酸、シユウ酸等が適当であるが、酢酸が特に好しい。但し金属塩は水溶性でなければならなく、普通5%以内で十分である。

電解は交流電解、陰極電解が行われるが、交流電解が特に好しい。

交流電解すると陰極と陽極が交互に周期的に交換する。陰極の時は微孔内の硫酸が反発して微孔外に飛びだし、水溶液中に拡散して薄められてし

まう。水溶液中の金属イオンは微孔内に均一に吸着されて還元し、イオンを放出して金属の水酸化物となり、微孔内で析出する。反転して陽極となると水溶液中の酢酸等の酸根が吸着されると共に酸化が行われ、析出した水酸化物の一部を酸化したり、又は再溶解してイオン化するが、あまり大きくない。この繰返しにより、微孔内に水酸化物が次第に蓄積される、陰極電解のみする時は還元作用だけであり、あまり長時間電解すると、酸化皮膜が破壊されてしまうため、短時間にしなければならない。電解の最後に陽極酸化すると酸化皮膜の劣化を防ぐことができる。交直併用するのも良い方法である。電圧の大きさは酸化皮膜、水溶液の変化によって当然変化するが、大体2~80Vが普通である。電解時間は1秒~10分位が適当である。

本発明を実施後、熱水、水蒸気等で加熱処理したり、水硝子等の通常の封孔剤で加熱処理すると微孔内の封孔を妨害する酸は除去されており、2価以上の金属水酸化物と水とが充填されているため、封孔はより完全に容易に行われ、従来法のものに比し耐食性が著しく向上する。

乾燥加熱しても酸化が進み耐食性が向上する。塗装することにより、耐食性が向上する。  
もつとも、電解酸化したアルミニウムを多量の酸又はそのアンモニウム塩に少量の2価以上の金属塩を加えた水溶液中で交流電解して着色すると共に封孔する方法は、特公昭38-1715により知られている。ところがこの方法では酸化皮膜の各部の微孔内に金属を均一に吸着させて析出させることは不可能であり、耐食性にも大きな差がある。この事実は、たとえば、酸化皮膜を一方の極として交流電解すると、他の極に近い表面は濃く着色し、他の極に遠い表面は薄く着色し、電解を続けるにつれて、この着色度の差が大となることからも判定できる。

この理由は交流電解すると、最初に他の極に近

3

い表面に金属イオンが吸着され、この金属イオンが水溶液中に多量に存在する酸イオン等の電解質と微孔内で電気化学的に反応して電流が流れやすくなるため、裏面よりも表面にのみ電流が余分に流れ金属の析出量が大となり、時間と共にその差が益々ひどくなるものと考える。

ところが、本発明では多量の酸又はそのアンモニウム塩と少量の金属塩水溶液中で電解するのではなく、有機酸の金属塩水溶液中で電解するため、金属イオンは微孔内に餘り吸着されると共に、微孔内でイオンを放出して金属の水酸化物となりしかも微孔内のアニオン性の酸イオンが少いため水酸化物がイオン化することが少く、表裏に流れ電流は均一となり、金属水酸化物が均一に析出して蓄積する。従つて、表裏の耐食性の差がなくなり、著しく向上する。

本発明は電解酸化したアルミニウムに卓効があるが、これに限定されるものでなく、無数の多孔層を有する電導体にも適用される、化成処理したアルミニウム、マグネシウム等にも効果がある。

## 実施例 1

電解酸化したアルミニウムシートを水洗して、一方の極とし、カーボンシートを他極とし、これを0.2%の酢酸コバルト水溶液に浸漬し、30Vで2分交流電解する。これを95℃の脱イオン水で5分処理する。これをAとする。

0.2%の酢酸コバルトに更に3%の硫酸を加えたものでテストしたものBとする。

キヤステスト 30時間

A	B
表	◎
裏	◎

30 をBとする。

耐日光暴露性 1年

A	B
表	◎
裏	◎

A B

耐日光暴露テストは塗膜の強い海岸で1年間暴露した後の判定である。

塗料の劣化は数字の大きい方が安定性が大きく1に対し3は3倍の寿命があるということである。

◎	極めて良い	○	良い
××	極めて悪い	×	悪い

但し、カーボンシート側を表とし、他面を裏とする。

4

## 実施例 2

電解酸化したアルミニウムシートを水洗して、一方の極とし、カーボンシートを他極とし、これを4%の酢酸ニッケル水溶液に浸漬し、10Vで8分交流電解する。水洗後トリエチルアミンでpH 9とした20%水溶性アクリルレジン塗料中で1分浸漬塗装する。これを200℃で10分加熱した。これをAとする。

4%の酢酸ニッケルに更に7%の硫酸を加えたものでテストしたものBとする。

	A	B
キヤステスト	塗膜付 表 ◎	○
1000時間	裏 ◎	×
キヤステスト	塗膜除去 表 ◎	×
30時間	裏 ◎	XX
耐日光暴露性	塗膜除去 表 ◎	×
1年	裏 ◎	XX
塗料の劣化		3 1

## 実施例 3

電解酸化したアルミニウムを水洗して、一方の極とし、カーボンシートを他極とし、これを0.3%のシユウ酸鉄水溶液に浸漬し、15Vで5分交流電解する。水洗後トリエチルアミンでpH 8.5とした20%の60℃の水溶性アクリルレジン塗料中で2分浸漬塗装する。これを180℃で20分加熱した。これをAとする。

0.3%のシユウ酸鉄に5%の硫酸を加えたもの30 をBとする。

	A	B
キヤステスト	塗膜付 表 ◎	○
1000時間	裏 ◎	×
キヤステスト	塗膜除去 表 ◎	×
30時間	裏 ◎	XX
耐日光暴露性	塗膜除去 表 ◎	×
1年	裏 ◎	XX
塗料の劣化		3 1

## 実施例 4

化成処理したアルミニウムシートを水洗して、一方の極とし、カーボンシートを他極とし、これを0.3%のギ酸カルシウム水溶液にて浸漬し、10Vで30秒陰極電解した後10Vで3分交流電解

5

する。これを95℃の脱イオン水中で5分処理する。これをAとする。

0.3%のギ酸カルシウムに5%硫酸を加えたものをBとする。

	A	B
キヤステスト	表	◎
30時間	裏	×
耐日光暴露性	表	◎

1年 裏 ◎ ×

#### 実施例 5

電解酸化したアルミニウムシートを水洗して、一方の極とし、カーボンシートを他極とし、これを0.5%のギ酸カルシウム水溶液に浸漬し、15Vで8分光流電解する。水洗後、ジエタノールアミンでpH 8とした20%の50℃の水溶性アクリルレジン塗料中で2分浸漬塗装する。これを200℃で10分加熱した。これをAとする。

0.5%のギ酸カルシウムに5%の硫酸を加えた

6

ものをBとする。

キヤステスト	蓋	膜付	表	A	B
1000時間	裏	裏	裏	◎	XX
キヤステスト	裏	裏	表	◎	×
30時間	裏	裏	表	◎	XX
耐日光暴露性	裏	裏	表	◎	×
1年	裏	裏	表	◎	XX
塗料の劣化				3	1

#### ⑤特許請求の範囲

10 1 電解酸化したアルミニウムを水溶性2価以上の金属の有機酸塩水溶液中で陰極直流電解又は交流電解することを特徴とするアルミニウムの封孔処理法。

◎引用文献  
金属材料 8 [10] 1968 第86頁 日刊  
工業新聞社発行